

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PATENTSCHRIFT

DD 299 120 A7

(12) Ausschließungspatent

(11) 5(51) C 08 G 18/48

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
 Patentgesetz der DDR
 vom 27.10.1983
 in Übereinstimmung mit den entsprechenden
 Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 G / 339 011 7	(22) 23.03.90	(45) 02.04.92
----------------------------	---------------	---------------

(71) BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide, DE
 (72) Baum, Lothar; Reichelt, Michael, Dipl.-Chem.; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Kühn, Brigitte; Tatschink, Peter, Dipl.-Ing., DE
 (73) BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide; Vereinigte Steinzeugwerke, O - 4603 Bad Schmiedeberg, DE

(54) Verbessertes Zweikomponentenpolyurethansystem zur Vermuffung von Kanalisationsteinzeugrohren

(55) Polyurethan; Polyurethansystem; Zusatzstoffe; Vermuffung; Kanalisationsteinzeugrohre
 (57) Die Erfindung wird zur Vermuffung von Kanalisationsteinzeugrohren bei Einsatz von Vermuffungselementen angewendet. Aufgabe und Ziel der Erfindung bestehen darin, durch ein spezielles Polyolgemisch und spezielle Zusatzstoffe in der Polyolkomponente und in der Isocyanatkomponente ein Polyurethansystem herzustellen, das bei verbesserten Tieftemperaturverhalten des Materialverbundes Steinzeug/Polyurethan eine geringe sowie degressiv verlaufende Kriechverformung aufweist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das spezielle Polyolgemisch aus einem Polyetheralkohol oder Polyetheralkoholgemisch mit der Funktionalität von 3,2 bis 4,6 und aus einer aliphatischen estergruppenhaltigen Verbindung im Verhältnis 1 zu 2 bis 1 zu 3 besteht und der spezielle Zusatzstoff Mikroglaskugeln sind, deren Anteil im gesamten Polyurethansystem mindestens 0,5 kg/kg Polyurethansystem beträgt.

Patentanspruch:

1. Verbessertes Zweikomponentenpolyurethansystem zur Vermuffung von Kanalisationsteinzeugrohren, bestehend aus einer speziell zusammengesetzten Polyolkomponente und aus einer Isocyanatkomponente, bestehend aus im flüssigen Aggregatzustand vorliegenden Isocyanatgruppen pro Molekül, dadurch gekennzeichnet, daß die speziell zusammengesetzte Polyolkomponente
 - ein Polyolgemisch bestehend aus einem Polyetheralkohol oder Polyetheralkoholgemisch der Funktionalität 3,2 bis 4,6 und einer Hydroxylzahl von 300 bis 600 mg KOH/g und Rizinusöl im Verhältnis 1 zu 2 bis 1 zu 3
 - Mikroglaskugeln und die Isocyanatkomponente
 - Mikroglaskugeln enthält, wobei der Gesamtanteil Mikroglaskugeln als Summe von Mikroglaskugeln der Polyolkomponente und Mikroglaskugeln der Isocyanatkomponente mindestens 0,5 kg/kg bezogen auf das gesamte Zweikomponentenpolyurethansystem beträgt.
2. Verbessertes Zweikomponentenpolyurethansystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die speziell zusammengesetzte Polyolkomponente eine nichtfunktionelle estergruppenhaltige Verbindung im Anteil von höchstens 0,1 kg/kg Polyolkomponente enthält.
3. Verbessertes Zweikomponentenpolyurethansystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtfunktionelle estergruppenhaltige Verbindung Di-2-ethyladipat ist.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung wird zur Vermuffung von Kanalisationsteinzeugrohren bei Einsatz von Vermuffungselementen wie beispielsweise Dichtringen angewendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet des Bauwesens, speziell des Tiefbaus, stellt auch an die zum Einsatz gelangenden Werkstoffe erhöhte Forderungen. So erweitert sich der bisher saisonale Montagezeitraum im Tiefbau, was unter anderem dazu führt, daß die Baumittel herstellende Industrie, speziell die Steinzeugindustrie, in der Lage sein muß, ihre mit Kunststoffdichtelementen versehenen Kanalisationsteinzeugrohre zu jeder Zeit in bester Qualität zu lagern und an die Baustelle zu liefern.

Es ist nach der DD-PS 256 802 ein kalthärtendes hartes Zweikomponentenpolyurethansystem zur Vermuffung solcher Kanalisationsteinzeugrohre bekannt, wonach ein aus einer speziellen Polyethertriolgemisch enthaltende und mit bestimmter mineralischer Füllung versehene Polyolkomponente und einer bekannten Isocyanatkomponente zusammengesetztes Zweikomponentensystem zur Vermuffung vorgeschlagen wird. Die Erfindung hat den Vorteil ein polyurethanmaterial zu liefern, welches eine für seine Dichtfunktion nötige geringe Kriechverformung aufweist, aber den erheblichen Nachteil, daß damit aufgerüstete Kanalisationsteinzeugrohre nur bis -10 Grad Celsius in ihrem Materialverbund erhalten bleiben. Bei tieferen Lagertemperaturen der vermuften Steinzeugrohren treten Materialrisse im Steinzeug auf, die bis zum Verlust der Dichtigkeit nach Montage führen können.

Neben dem genannten unzureichenden Verhalten im Materialverbund, ist das Langzeitverhalten trotz geringer Kriechverformung bei der nach DD-PS 256802 vorgeschlagenen Lösung nicht optimal. Nach einer für Kanalisationsteinzeugrohre anerkannten Materialprüfmethode erfolgt die Bewertung des Kriechverhaltens durch graphische Darstellung des Verformungsweges eines Prüfkörpers bei konstanter Druckspannung über einer logarithmischen Zeitachse bis 10 Minuten. Dabei ist ein degressiver Kurvenverlauf gefordert, der von der Formulierung nach DD-PS 256802 nicht erreicht wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, zur Vermuffung von Kanalisationsteinzeugrohren ein solches Zweikomponentenpolyurethansystem einzusetzen, das bei verbessertem Tieftemperaturverhalten des Materialverbundes Steinzeug/Polyurethan eine geringe, sowie degressiv verlaufende Kriechverformung aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Ziels die Aufgabe zugrunde, ein aus einer speziellen Polyolgemisch und spezielle Zusatzstoffe enthaltenden Polyolkomponente und aus einer einen speziellen Zusatzstoff enthaltenden Isocyanatkomponente bestehendes Zweikomponentensystem zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die speziell zusammengesetzte Polyolkomponente

A: ein Polyolgemisch bestehend aus einem Polyetheralkohol oder Polyetheralkoholgemisch der Funktionalität 3,2 bis 4,6 und einer Hydroxylzahl von 300 bis 600 mg KOH/g und Rizinusöl im Verhältnis 1 zu 2 bis 1 zu 3,

- B: gegebenenfalls eine nichtfunktionelle, estergruppenhaltige Verbindung im Anteil von höchstens 0,1 kg/kg Polyolkomponente und
- C: Mikroglaskugeln und die Isocyanatkomponente, bestehend aus im flüssigen Aggregatzustand vorliegenden Isocyanaten mit 2 oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül
- D: Mikroglaskugeln

enthält, wobei der Gesamtanteil Mikroglaskugeln als Summe von C und D mindestens 0,5 kg/kg bezogen auf das gesamte Zweikomponentenpolyurethansystem beträgt.

Nach dieser erfindungsgemäßen Lehre haben sich bestimmte Ausführungsformen als besonders vorteilhaft erwiesen. Während bei den bekannten auf reinen Polyethertriolen basierenden Formulierungen ein grundsätzlich progressiver Verlauf der Kriechverformung, bei Auswertung nach bekannter Prüfmethode, auftritt, wurde überraschenderweise gefunden, daß Rizinusöl in Kombination mit einem Polyetheralkohol oder Polyetheralkoholgemisch einer erhöhten Funktionalität von 3,2 bis 4,6 bei einem Hydroxylgehalt von 300 bis 600 mg KOH/g einen qualitativen Umschlag des Verlaufes der Kriechverformung, d. h. einen degressiven Kurvenverlauf im Weg-Zeit-Diagramm mit logarithmischer Zeitachse bewirkt.

Als Polyetheralkohole des erfindungsgemäßen speziellen Polyolgemisches sind die Alkoxylierungsprodukte von drei- und höherfunktionellen Hydroxyl- und Aminoverbindungen wie z. B. Glycerol, Trimethylolpropan, Sacharose, Sorbit, Triethanolamin oder höherfunktionelle Homologe der Diaminodiphenylmethanreihe verwendbar, wobei zur Erreichung einer für die Kanalisationssteinzeugrohrdichtung ausreichenden Härte des Polyurethanzweikomponentensystems diese Polyetheralkohole oder das aus diesen bestehende Polyetheralkoholgemisch einen Gehalt an Hydroxylgruppen von 300 bis 600 mg KOH/g aufweisen sollen.

In weiterer Präzisierung der erfindungsgemäßen Lehre kann neben den in der Polyolkomponente als Zusatzstoff enthaltenen Mikroglaskugeln als weiterer Zusatzstoff eine nichtfunktionelle, estergruppenhaltige Verbindung in Kombination dazu enthalten sein. Hierfür hat sich das Di-2ethylhexyladipat als besonders geeignet erwiesen, wobei im Falle seiner Verwendung die Einsatzmenge mit Anteilen von 0,1 kg/kg bezogen auf die Polyolkomponente begrenzt sein muß. Sein Einsatz bringt Vorteile bei der Verarbeitung sowie erlaubt die Verwendung größerer Mengen Mikroglaskugeln.

Als Isocyanatkomponente sind alle bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegenden Isocyanate mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül geeignet, wobei vorzugsweise das Rohprodukt des Diphenylmethandiisocyanate eingesetzt wird.

Neben den beschriebenen erfindungswesentlichen, in der Polyol- und isocyanatkomponente enthaltenden Polyolgemisch und Zusatzstoffen, enthält die Polyolkomponente die weiteren an sich bekannten Bestandteile eines Polyurethanzweikomponentensystems wie z. B. kurzkettige Diole und Triole als Kettenverlängerer und Vernetzer, Trockenmittel in Form eines Natriumalumosilikats mit Zeolithstruktur, mineralische Füllstoffe, Katalysator, Stabilisator und Farbpigment. Abweichungen von den erfindungsgemäß angegebenen Zusammensetzungen führen zu Produkten hoher Kriechverformung oder zu solchen mit schlechten Tieftemperaturverhalten, d. h. Rißbildung bei dem Materialverbund Steinzeug/Polyurethan im Tieftemperaturbereich.

Durch die erfindungsgemäße Lösung konnten an sich widersprüchliche technische Forderungen an den Polyurethanwerkstoff, hohe Härte zur Gewährleistung geringer Kriechverformung sowie möglichst geringe Härte zur Gewährleistung eines ausreichenden Materialverbundes Steinzeug/Polyurethan im Tieftemperaturbereich ohne Rißbildung, in eleganter Weise gelöst werden, verbunden mit der Erfüllung des in fortschreitender Entwicklung geforderten degressiver Kriechverformungsverlaufs nach bekannter Prüf norm.

Die oben beschriebene Erfindung soll mit den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einem geeigneten Mischgefäß mit Rühreinrichtung werden

251 g eines Polythers auf Basis Glycerol/Propylenoxid Hydrolysegehalt 425 mg KOH/g,

36 g eines Polythers auf Basis Sacharose/Glycerol/Propylenoxid Hydrolysegehalt 475 mg KOH/g,

575 g Rizinusöl,

30 g Natriumalumosilikat mit Zeolithstruktur (thermisch aktiviert),

90 g Schwerspatmehl,

3 g Triethylendiamin zu 0,33 g/g in Dipropylenglykol,

14 g Eisenoxidgelb und

1 g Acetylaceton vermischt.

Nach gründlicher Homogenisierung werden dazu 770 g Mikroglaskugeln zugesetzt und alles zu einer Polyolkomponente vermischt.

Diese Polyolkomponente enthält die erfindungsgemäßen Bestandteile in folgender qualitativer und quantitativer Zusammensetzung. Das Polyethergemisch weist eine mittlere Funktionalität von 3,2 bei einem Hydroxylgehalt von 430 mg KOH/g auf. Die Zusammensetzung des Polyethergemisches ist im Verhältnis 1:2 in der Polyolkomponente enthalten.

In einem weiteren Mischgefäß mit Rühreinrichtung werden 570 g des Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanats,

NCO-Gehalt 0,31 g/g, mit 800 g Mikroglaskugeln zu einer Isocyanatkomponente vermischt.

Zu 885 g der beschriebenen Polyolkomponente werden 685 g der beschriebenen Isocyanatkomponente gegeben und diese miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird in die Muffe eines Steinzeugrohres, bei eingelegtem Formstempel zur Ausbildung des erforderlichen Dichtringes, gegossen und härtet zu einem harten Formstoff aus. Gleichzeitig wird aus dem Verguß verbleibenden Rest des Reaktionsgemisches ein zur Bestimmung der Kriechverformung geeigneter Prüfkörper hergestellt.

Der ausgehärtete Formstoff enthält 0,5 g Mikroglaskugeln pro 1 kg Gesamtprodukt und weist bei degressiven Verlauf der Kriechverformung über die logarithmische Zeitachse eine Kriechverformung von 1,8% auf.

Das mit dem Dichtelement versehene Steinzeugrohr wird sowohl einer Temperaturwechselbeanspruchung von -10 Grad Celsius bis +70 Grad Celsius als auch einer Tieftemperaturlagerung von 24 h bei -30 Grad Celsius unterworfen und zeigt dabei keine Rißbildung.

Ausführungsbeispiel 2

In einem geeigneten Mischgefäß mit Rühreinrichtung werden 190 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Glycerol/Propylenoxid, Hydroxylgehalt 475 mg KOH/g, 1 Jg Rizinusöl, 40 g Natriumalumosilikat mit Zeolithstruktur (thermisch aktiviert), 168 g Schwerspatmehl, 8 g Triethylendiamin zu 0,33 g/g in Dipropylenglykol, 15 g Eisonoxidgelb und 1 g Acetylaceton vermischt. Nach gründlicher Homogenisierung werden dazu 750 g Mikroglaskugeln zugesetzt und alles zu einer Polyolkomponente vermischt. Diese Polyolkomponente enthält die erfundungsgemäßen Bestandteile in folgender qualitativer und quantitativer Zusammensetzung. Der Polyetheralkohol weist eine mittlere Funktionalität von 4,8 bei einem Hydroxylgehalt von 475 mg KOH/g auf. Die Einsatzstoffe Polyetheralkohol und Fettsäureester mit OH-Funktionalität sind im Verhältnis 1:3 in der Polyolkomponente enthalten. In einem weiteren Mischgefäß mit Rühreinrichtung werden 600 g des Rohproduktes des Diphenylmethyndiisocyanates, NCO-Gehalt 0,31 g/g, mit 750 g Mikroglaskugeln zu einer Isocyanatkomponente vermischt. Zu 1050 g der beschriebenen Polyolkomponente werden 750 g der beschriebenen Isocyanatkomponente gegeben und diese miteinander vermischt. Das entstehende Reaktionsgemisch wird analog wie im Ausführungsbeispiel 1 zum Verguß einer Steinzeugrohrmuffe und zur Herstellung eines zur Bestimmung der Kriechverformung geeigneten Prüfkörpers verwendet. Der ausgehärtete Formstoff enthält 0,5 kg Mikroglaskugeln pro 1 kg Gesamtprodukt und weist bei degressivem Verlauf der Kriechverformung über die logarithmische Zeitachse eine Kriechverformung von 2,2% auf. Das mit dem Dichtelement versehene Steinzeugrohr wird analog Ausführungsbeispiel 1 einer Temperaturwechselbeanspruchung und einer Tieftemperaturlagerung unterworfen und zeigt dabei keine Rißbildung.

Ausführungsbeispiel 3

In einem geeigneten Mischgefäß mit Rühreinrichtung werden 176 g eines Polyethers auf Basis Saccharose/Glycerol/Propylenoxid Hydroxylgehalt 475 mg KOH/g, 38 g eines Polyethers auf Basis Glycerol/Propylenoxid Hydroxylgehalt 425 mg KOH/g, 10 g eines Polyethers auf Basis Glycerol/Propylenoxid/Ethylenoxid Hydrolysegehalt 36 mg KOH/g, 530 g Rizinusöl, 48 g Natriumalumosilikat mit Zeolithstruktur (thermisch aktiviert!), 182 g Schwerspatmehl, 8,5 g eines Amingemisches aus Triethylendiamin und Dimethylbenzylamin im Verhältnis 4:3 zu 0,466 g/g in Dipropylenglykol, 15 g Eisonoxidgelb und 0,5 g Acetylaceton vermischt. Nach gründlicher Homogenisierung werden dazu 1350 g Mikroglaskugeln zugesetzt und alles zu einer Polyolkomponente vermischt. Diese Polyolkomponente enthält die erfundungsgemäßen Bestandteile in folgender qualitativer und quantitativer Zusammensetzung. Das Polyetheralkoholgemisch weist eine mittlere Funktionalität von 4,2 bei einem Hydrolysegehalt von 448 mg KOH/g auf. Die Einsatzstoffe Polyetheralkoholgemisch und Fettsäureester mit OH-Funktionalität sind im Verhältnis 1:2,4 in der Polyolkomponente enthalten. In einem weiteren Mischgefäß mit Rühreinrichtung werden 500 g des Rohproduktes des Diphenylmethyndiisocyanats, NCO-Gehalt 0,31 g/g, mit 1000 g Mikroglaskugeln zu einer Isocyanatkomponente vermischt. Zu 1100 g der beschriebenen Polyolkomponente werden 500 g der beschriebenen Isocyanatkomponente gegeben und diese miteinander vermischt. Das entstehende Reaktionsgemisch wird analog wie im Ausführungsbeispiel 1 zum Verguß einer Steinzeugrohrmuffe und zur Herstellung eines zur Bestimmung der Kriechverformung geeigneten Prüfkörpers verwendet. Der ausgehärtete Formstoff enthält 0,6 kg Mikroglaskugeln pro 1 kg Gesamtprodukt und weist bei degressivem Verlauf der Kriechverformung über der logarithmischen Zeitachse eine Kriechverformung von 2,5% auf. Das mit dem Dichtelement versehene Steinzeugrohr wird analog Ausführungsbeispiel 1 einer Temperaturwechselbeanspruchung und einer Tieftemperaturlagerung unterworfen und zeigt dabei keine Rißbildung.

Ausführungsbeispiel 4

Es wird wie im Ausführungsbeispiel 3 verfahren. Bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Polyolkomponente werden zu den im Ausführungsbeispiel 3 genannten Produkten und Mengen noch 2 g des genannten Amingemisches aus Triethylendiamin und Dimethylbenzylamin in Dipropylglykol, 550 g Mikroglaskugeln und 300 g Di-2-ethylhexyladipat zusätzlich dosiert. Diese Polyolkomponente enthält die erfundungsgemäßen Bestandteile in folgender qualitativer und quantitativer Zusammensetzung. Die Charakterisierung des Polyetheralkoholgemisches und dessen Einsatzverhältnis zum Fettsäureester mit OH-Funktionalität ist identisch dem Ausführungsbeispiel 3. Darüber hinaus weist diese Polyolkomponente einen zusätzlichen Gehalt von 0,09 kg/kg an Di-2-ethylhexyladipat als weiteren Zusatzstoff auf. Die Herstellung der hierfür geeigneten Isocyanatkomponente erfolgt ebenfalls analog Ausführungsbeispiel 3. Zu 1250 g der beschriebenen Polyolkomponente werden 500 g der beschriebenen Isocyanatkomponente gegeben und diese untereinander vermischt. Das entstehende Reaktionsgemisch wird analog wie im Ausführungsbeispiel 1 zum Verguß einer Steinzeugrohrmuffe und zur Herstellung eines zur Bestimmung der Kriechverformung geeigneten Prüfkörpers verwendet. Der ausgehärtete Formstoff enthält 0,61 kg Mikroglaskugeln pro 1 kg Gesamtprodukt und weist bei degressivem Verlauf der Kriechverformung über der logarithmischen Zeitachse eine Kriechverformung von 1,8% auf. Das mit dem Dichtelement versehene Steinzeugrohr wird analog Ausführungsbeispiel 1 einer Temperaturwechselbeanspruchung und einer Tieftemperaturlagerung unterworfen und zeigt dabei keine Rißbildung.